

51

Int. Cl. 2:

G 02 F 1/23

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentlich

DT 25 45 391 A1

11

Offenlegungsschrift 25 45 391

21

Aktenzeichen: P 25 45 391.2-51

22

Anmeldetag: 10. 10. 75

43

Offenlegungstag: 15. 7. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

13. 1. 75 USA 540481

54

Bezeichnung:

Elektrochrome Anzeigeeinheit

71

Anmelder:

Timex Corp., Waterbury, Conn. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Höger, W., Dr.-Ing.; Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M. Sc.;
Grießbach, D., Dipl.-Phys. Dr.; Haecker, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
7000 Stuttgart

72

Erfinder:

Leibowitz, Marshall, Englewood, N.J. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 45 391 A1

2545391

A 41 383 b
k - 163
6. Oktober 1975

TIMEX Corporation
Waterbury, Conn. 06720, USA

Elektrochrome Anzeigeeinheit

Die Erfindung betrifft eine elektrochrome Anzeigeeinheit mit einem transparenten ersten Substrat mit selektiv ansteuerbaren transparenten Elektroden, die jeweils mit einer ersten elektrochromen Schicht versehen sind, mit einem zweiten Substrat mit einer Gegenelektrode und einer darauf vorgesehenen zweiten elektrochromen Schicht, mit einem flüssigen Elektrolyten zwischen den beiden elektrochromen Schichten und mit einer die beiden

- 2 -

609829/0502

2545391

Substrate dichtend miteinander verbindenden umlaufenden Dichtung.

Die Erfindung befasst sich also mit elektrooptischen Anzeigeeinheiten des Typs, bei welchem elektrochromes Material verwendet wird, dessen Farbe sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes reversibel ändert. Insbesondere befasst sich die Erfindung mit einem verbesserten Sandwich-Aufbau für eine derartige elektrochrome Anzeigeeinheit.

Es ist bekannt, dass einige Materialien die Eigenschaft besitzen dass sie in Form von mehr als einem Oxid existieren können, wobei das Material in einem Zustand andere optische Eigenschaften aufweist, als in einem anderen Zustand. Beispiele für derartige Materialien finden sich in den US-PSen 2 319 765 und 3 521 941. Es ist ferner bekannt, dass ein reversibles elektrisches Feld, welches an elektrochrome Materialien angelegt wird, dazu verwendet werden kann, selektiv sichtbare Bilder zu erzeugen und solche Bilder zu löschen, wie dies in der US-PS 1 068 744 und auch in der bereits erwähnten US-PS 3 521 941 beschrieben ist.

In elektrooptischen Anzeigeeinheiten wurden bereits verschiedene Systeme benutzt, nämlich flüssige Systeme mit einem Färbungsmaterial als Elektrolyt (US-PS 3 283 656), Festkörpersysteme ohne Elektrolyten (US-PS 3 560 078) oder Systeme mit einem gelierten Elektrolyten (US-PS 3 704 057).

In einigen Fällen bevorzugt man einen flüssigen Elektrolyten für den Ionentransport zwischen den im Abstand voneinander befindlichen elektrochromen Schichten. Dies führt zu Problemen

2545391

beim Abdichten der Anzeigeeinheit gegen ein Lecken, da insbesondere auch temperaturabhängige Volumenänderungen des Elektrolyten berücksichtigt werden müssen, die die Verwendung einer flexiblen Dichtung erforderlich machen können.

Andererseits ergeben sich dann, wenn man mit sehr geringen Abständen arbeitet und damit die Auswirkungen von Wärmedehnungen des Elektrolyten verringert und gleichzeitig die erforderliche Betriebsspannung, Probleme hinsichtlich des Verdeckens der Gegenelektrode, was jedoch erforderlich ist, um einen guten Kontrast zwischen dem elektrochromen Material der Bildsegmente und dem die letzteren umgebenden Hintergrund zu erhalten.

In der US-PS 3 807 832 wird der Vorschlag gemacht, dass bei einem elektrochromen Spiegel ohne diskrete Anzeigesymbole eine metallische reflektierende Oberfläche verwendet werden kann, welche Poren besitzt, so dass ein flüssiger Elektrolyt durch die reflektierende Schicht hindurchwandern kann. Andererseits ist es bei einer Bildanzeigeeinheit vorzugsweise erwünscht, einen kontrastierenden, jedoch nicht notwendigerweise reflektierenden Hintergrund für die optischen Symbole des elektrochromen Materials zu besitzen, und zwar in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des elektrochromen Materials.

Ausgehend von der erläuterten Problematik und dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte elektrochrome Anzeigeeinheit vorzuschlagen, die mit einem flüssigen Elektrolyten arbeitet und die gegenüber dem Einfluss von Temperaturschwankungen weitgehend unempfindlich ist, wobei gleichzeitig angestrebt wird, für die

609829/0502

2545391

anzuweisenden Bilder bzw. Symbole einen verbesserten kontrastierenden Hintergrund zu erhalten. Ausserdem soll ein möglichst geringer Abstand zwischen den beiden Substraten erreicht werden

Diese Aufgabe wird durch eine elektrochrome Anzeigeeinheit der eingangs beschriebenen Art gelöst, welche gemäss der Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, dass zwischen den Substraten ein poröser Separator vorgesehen ist, der die Substrate in einen gleichmässigen, geringen Abstand voneinander hält, dass die Poren des Separators mit dem Elektrolyten gefüllt sind und dass vom Separator getragene Pigmente vorgesehen sind, die dazu dienen, den Kontrast bezüglich der ersten elektrochromen Schicht zu verbessern, und so angeordnet sind, dass sie die zweite elektrochrome Schicht verdecken.

Gemäss der Erfindung ist also ein erstes Substrat mit transparenten Elektroden vorgesehen, von denen jede eine erste elektrochrome Schicht trägt. Ferner ist ein zweites Substrat mit einer Gegenelektrode und einer darauf angebrachten elektrochromen Schicht vorgesehen. Ausserdem ist ein poröser Separator vorhanden, der die Substrate in geringem Abstand voneinander hält und der mit einem flüssigen Elektrolyten gefüllt ist. Dem Separator sind ferner Pigmentstoffe zugeordnet, die für den Kontrast für die elektrochromen Schichten auf dem ersten Substrat sorgen und die die elektrochrome Schicht auf dem zweiten Substrat verdecken.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden nachstehend anhand einer Zeichnung näher erläutert und/oder sind Gegenstand der Schutzansprüche. In der Zeichnung zeigen:

2545391

Fig. 1 eine perspektivische Explosionsdarstellung einer bevorzugten Ausführungsform einer Anzeigeeinheit gemäss der Erfindung und

Fig. 2 einen vergrösserten Querschnitt durch die Anzeigeeinheit gemäss Fig. 1.

Die in Fig. 1 dargestellte elektrochrome Anzeigeeinheit ist eine Sandwich-Anordnung mit einem ersten transparenten Substrat 1 und einem zweiten Substrat 2, welches nicht notwendigerweise transparent sein muss. Auf dem Substrat 1 ist ein leitendes Muster von transparenten Elektroden vorgesehen, und zwar in Fig. 1 an der Unterseite des Substrats 1. Im einzelnen sind Elektroden bzw. Segmente 3,4 eines Musters vorhanden, dessen einzelne Segmente selektiv angesteuert werden können, um Ziffern oder andere optische Symbole zu erzeugen, wobei die Ansteuerung über Zuleitungen 5,6 erfolgt, die zu Anschlüssen 7,8 führen. Das erste Substrat 1 kann aus transparentem Glas oder transparentem Kunststoff bestehen, auf welchem ein ausgewähltes Muster transparenter Elektroden 3,4, beispielsweise aus Zinnoxid, vorgesehen ist. Das Muster kann auf dem Substrat unter Verwendung handelsüblicher Materialien, wie z.B. dem sogenannten NESAGlas, geätzt werden, mit dessen Hilfe eine leitfähige Beschichtung mit Ausnahme der Elektroden bzw. Segmente 3,4 entfernt wird.

Auf dem Substrat 2 ist eine leitende Gegenelektrode 9 vorgesehen. Das Substrat 2 kann aus Glas, Keramik oder Kunststoff bestehen und ist mit einer geeigneten leitfähigen Schicht bedeckt, die die Gegenelektrode 9 bildet, welche mit einem Anschluss 10 verbunden ist.

2545391

Die transparenten Segmente 3,4 und die Gegenelektrode 9 sind jeweils mit einer Schicht aus elektrochromem Material versehen, wobei die Schichten mit 11,12 und 13 bezeichnet sind. Die elektrochromen Schichten 11 und 12 auf den Segmenten 3 und 4 werden unter Anwendung eines geeigneten Maskierverfahrens aufgebracht und bedecken nur eine kleinere Fläche als die Elektrodenfläche, damit eine scharfe Begrenzung erhalten wird.

Es gibt viele elektrochrome Materialien, welche ihre Farbe in Abhängigkeit von dem Oxidzustand ändern; derartige Materialien sind in den eingangs erwähnten Patentschriften beschrieben. Gemäss der Erfindung wird als elektrochromes Material vorzugsweise Wolframoxid verwendet. Vorzugsweise wird das Wolframoxid durch Vakuumverdampfung/^{ab}geschieden. Das Aufbringen der elektrochromen Schicht kann jedoch auch durch Zerstäuben des Ausgangsmaterials, durch elektromechanische Abscheidung desselben, durch Aufsprühen oder durch Anwendung der Siebdrucktechnik aufgebracht werden.

Gemäss der Erfindung wird zwischen den Substraten 1,2 ein poröser Separator 15 verwendet. Obwohl in Fig. 1 ein Separator 15 in Form eines getrennten vorher zugeschnittenen Elements gezeigt ist, besteht auch die Möglichkeit, den Separator als eine Schicht entweder auf das erste Substrat 1 oder auf das zweite Substrat 2 aufzubringen, beispielsweise durch Tauch-Beschichten, Aufsprühen, Aufspachteln oder auf andere Weise. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass der Separator eine vorher zugeschnittene Membran bzw. ein Film ist und zwischen die beiden Substrate gelegt wird.

Der poröse Separator sollte sehr dünn sein und eine gleich-

609829/0502

2545391

mässige Dicke von etwa 25 μm besitzen. Im Idealfall sollte der Separator ferner einen Füllstoff in Form eines den Kontrast verbessernden Pigments enthalten. Vorzugsweise wird als Material für den Separator poröses Polypropylen verwendet, obwohl auch poröses Teflon, poröses Polyäthylen, Nitrozellulose und Zellulosenitrat bereits mit Erfolg verwendet wurden. Der Separator 15 sollte Poren aufweisen, deren Grösse nicht über 25 μm liegen sollte und vorzugsweise in dem Bereich zwischen etwa 0,1 und 5 μm . Die Porösität sollte derart sein, dass etwa 50% oder weniger des Gesamtvolumens durch festes Material gebildet werden, obwohl dieser Wert nicht kritisch ist.

Ein geeignetes Material für den Separator ist ein mikroporöses Polypropylen, wie es beispielsweise von der Firma Celanese Corp., USA, unter der Bezeichnung "Celgard" vertrieben wird. Ein anderes geeignetes handelsübliches Material wird von der Firma Chemplast, Inc., USA, unter der Bezeichnung "Chemplast porous Teflon" vertrieben.

Gemäss der Erfindung werden die Pigmente mit dem sehr dünnen Separator vorzugsweise wie folgt verbunden: mit dem porösen Separatormaterial wird vorab ein Pigment gemischt, welches so ausgewählt ist, dass sich einerseits ein möglichst guter Kontrast für die elektrochromen Schichten 11 und 12 ergibt und dass andererseits die elektrochrome Schicht 13 möglichst vollständig abgedeckt wird. Ein geeignetes Pigment ist beispielsweise Titandioxid, welches weiss gefärbt ist und zu einem guten Kontrast mit den elektrochromen Schichten 11 und 12 führt, insbesondere wenn diese aus Wolframoxida~~ls~~ elektrochromem Material bestehen. Ausserdem verdeckt das Titanoxid die elektro-

2545391

chrome Schicht 13 unterhalb des pigmentierten Separators sehr gut.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, entweder auf den elektrochromen Schichten 11,12 oder auf der Schicht 13 eine Lage von Pigmentflocken oder Pigmentpulver zur Verbesserung des Kontrastes aufzubringen. Das Aufbringen der Pigmente kann dabei durch Sprühen, Anstreichen, Tauch-Beschichten usw. erfolgen. Der Separator, welcher in diesem Fall transparent sein kann, wird auf die Pigmentschicht gelegt bzw. gegen dieselbe gepresst und hält nunmehr die Pulverpartikel oder Flocken in Anwesenheit des Elektrolyten an ihrem Platz. Dabei ist es jedoch wichtig, dass die Partikelgrösse des Pigments grösser ist als die Porengrösse des Separators, da sonst die Möglichkeit besteht, dass die Pigmentpartikel durch die Separatorporen wandern wodurch die Qualität der Anzeige beeinträchtigt werden könnte. Bei Verwendung von dem in diesem Zusammenhang sehr vorteilhaften Titandioxidpulver mit einer Partikelgrösse von $5\text{ }\mu\text{m}$ sollten die Abmessungen der Poren des Separators beispielsweise in der Grössenordnung von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ liegen.

Ein anderes geeignetes Pigment sind Glimmerflocken, die mit einer Schicht aus einem Material mit hohem Brechungsindex beschichtet sind und die bei dem porösen Separator zum Auftreten von optischen Interferenzfarben führen. Glimmerflocken dieser Art werden von der Firma Mearl Corp., USA, hergestellt und unter der Bezeichnung "mearlin Luster pigments" vertrieben.

Fig. 2 der Zeichnung zeigt die zusammengebaute Anzeigeeinheit. Die beiden Substrate 1 und 2 sind über eine als Dichtung dienende Klebstoffschicht 16 miteinander verbunden, wobei als Kleb-

2545391

stoff beispielsweise ein Epoxydharz Verwendung finden kann. Der Zwischenraum zwischen den beiden Substraten ist mit einem Elektrolyten gefüllt und durch die Klebstoffschicht allseitig verschlossen. Vorzugsweise wird als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure verwendet oder eine mit Wolframsäure gesättigte Silizium-Wolfram-Säure-Lösung.

Für das Anlegen der elektrischen Spannung von der Batterie 17 an ein ausgewähltes Element 4 über die Zuleitung 8 und an die Gegenelektrode 9 über die Zuleitung 10 sind die üblichen in Fig. 1 nur schematisch angedeuteten Schalteinrichtungen vorgesehen. Ferner sind Einrichtungen zur Umkehr der angelegten Spannung vorgesehen, damit die Anzeige gelöscht werden kann. Diese Einrichtungen sind symbolisch durch den zweipoligen, zweiarmigen Schalter 18 angedeutet.

Der poröse Separator 15 hat verschiedene wichtige Funktionen bei einer Anzeigeeinheit gemäss der Erfindung. Zunächst dient der Separator als Distanzelement zur Aufrechterhaltung eines sehr geringen, gleichmässigen Abstands zwischen den Substraten 1 und 2 und damit zwischen den elektrochromen Schichten. Ferner dient der Separator als Träger für den flüssigen Elektrolyten, so dass die Verwendung von gellierenden Substanzen nicht erforderlich ist. Drittens dient der Separator als Träger für die Pigmentpartikel bzw. zum Festhalten derselben, damit sich einerseits ein kontrastreicher Hintergrund für die elektrochromen Schichten 11 und 12 an den oberen Bildsegmenten ergibt, während gleichzeitig die elektrochrome Schicht 13 auf der Gegenelektrode abgedeckt wird.

Da die elektrochromen Schichten in einem sehr geringen aber

2545391

gleichmässigen Abstand voneinander gehalten werden, kann mit wesentlich geringeren Betriebsspannungen gearbeitet werden. Die thermische Dehnung des sehr dünnen, flüssigen Elektrolytfilms ist ferner äusserst gering, so dass auf die früher erforderlichen flexiblen Dichtungen verzichtet werden kann.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass dem Fachmann, ausgehend von dem vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsbeispiel, zahlreiche Möglichkeiten für Änderungen und Abwandlungen zur Verfügung stehen, ohne dass er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen müsste.

609829/0502

M

2545391

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- ①. Elektrochrome Anzeigeeinheit mit einem transparenten ersten Substrat, mit selektiv ansteuerbaren transparenten Elektroden, die jeweils mit einer ersten elektrochromen Schicht versehen sind, mit einem zweiten Substrat mit einer Gegenelektrode und einer darauf vorgesehenen zweiten elektrochromen Schicht, mit einem flüssigen Elektrolyten zwischen den beiden elektrochromen Schichten und mit einer die beiden Substrate dichtend miteinander verbindenden umlaufenden Dichtung, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Substraten (1,2) ein poröser Separator (15) vorgesehen ist, der die Substrate (1,2) in einen gleichmässigen, geringen Abstand voneinander hält, dass die Poren des Separators (15) mit dem Elektrolyten gefüllt sind und dass vom Separator getragene Pigmente vorgesehen sind, die dazu dienen, den Kontrast bezüglich der ersten elektrochromen Schicht (11,12) zu verbessern, und so angeordnet sind, dass sie die zweite elektrochrome Schicht (13) verdecken.
2. Anzeigeeinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (15) eine Schicht mit einer Dicke von etwa 25 μm ist, die mit dem ersten Substrat (1) verbunden ist.
3. Anzeigeeinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (15) eine Schicht mit einer Dicke von etwa 25 μm ist, die mit dem zweiten Substrat (2) verbunden ist.

2545391

4. Anzeigeeinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (15) eine vorgefertigte zugeschnittene Membran mit einer Dicke von etwa 25 μ m ist.
 5. Anzeigeeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (15) poröses Polypropylen aufweist.
 6. Anzeigeeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine Mischung von Titandioxid und verdünnter Schwefelsäure aufweist.
 7. Anzeigeeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente dem Material für den Separator (15) beigemischt werden.
 8. Anzeigeeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente in Form einer Pulverschicht auf einer der elektrochromen Schichten (11, 12; 13) vorgesehen sind und durch den Separator (15) in ihrer Lage gehalten werden, dessen Poren kleiner sind als die Pigmentpartikel.
 9. Anzeigeeinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Grösse der Poren des Separators (15) zwischen etwa 0,1 und 25 μ m liegt.
 10. Anzeigeeinheit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Grösse der Poren zwischen etwa 0,1 und 5 μ m liegt.
-

-13-

2545391

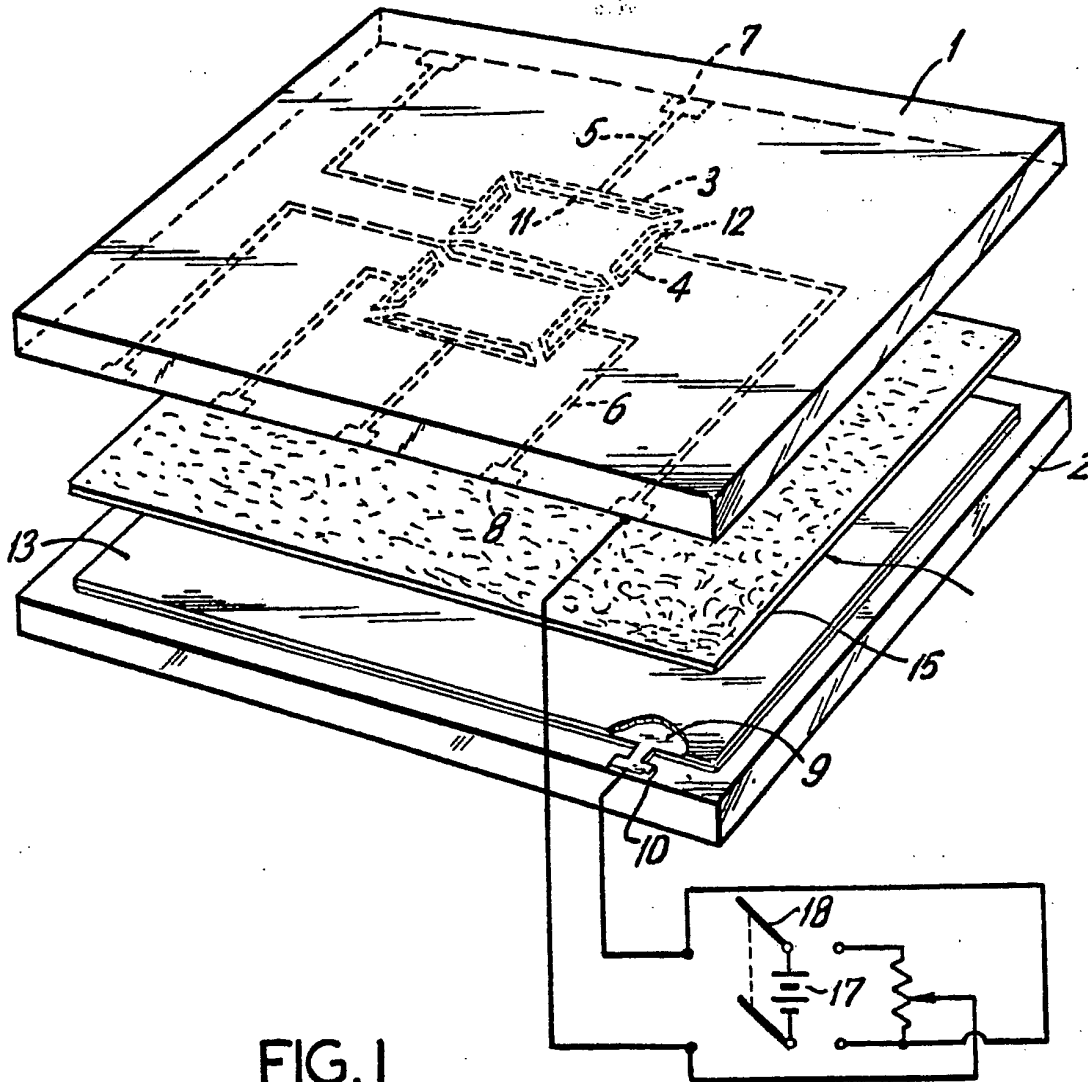


FIG. 1

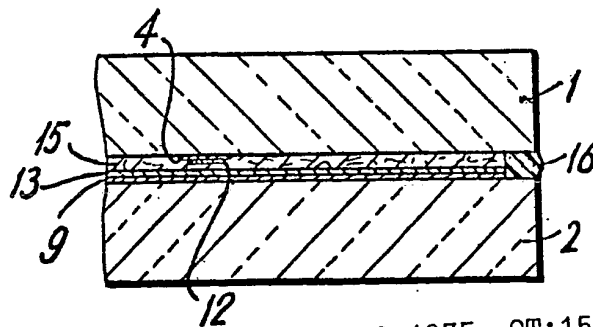


FIG. 2

G02F

1-23

AT:10.10.1975 OT:15.07.1976

609829/0502

TIMEX Corporation Waterbury, Connecticut 06720, (U. S. A.)

A 41 383 b

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)